

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 02753

(54) **Procédé de traitement de fibres synthétiques avec des polydiorganosiloxanes contenant des groupes aminoalcoyle.**

(51) **Classification internationale (Int. Cl.²). D 06 M 15/66.**

(22) **Date de dépôt 1er février 1978, à 14 h 55 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 2 février 1977, n. 764.674 au nom de Robert Edward Kalinowski.***

(41) **Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 35 du 1-9-1978.**

(71) **Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.**

(72) **Invention de :**

(73) **Titulaire : *Idem* (71)**

(74) **Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse.**

La présente invention concerne un procédé de traitement de fibres synthétiques avec des compositions d'organosiloxanes et les fibres traitées ainsi obtenues. Selon un de ses aspects, la présente invention concerne un procédé pour
5 donner des propriétés améliorées telles qu'une meilleure "main" à des textiles constitués de fibres synthétiques sans altération des caractéristiques de combustibilité réduite des textiles.

Des compositions organosiliciques sont bien connues pour traiter des textiles afin de leur donner des propriétés
10 avantageuses telles que de "main", de comportement antistatique, de répulsion pour l'huile et de résistance au déchirement améliorée. Par exemple, il est connu depuis longtemps d'appliquer une composition d'organopolysiloxane durcissable sur un tissu ou une fibre et de durcir ensuite l'organopolysiloxane appliqué
15 par l'action d'un durcisseur de manière à produire une fibre qui est entourée par une gaine, c'est-à-dire enrobée dans une gaine de la composition d'organopolysiloxane durcie.

Toutefois, une composition durcissable à deux constituants présente certains inconvénients. Par exemple, les compositions durcissables doivent souvent être préparées, transportées et conservées en deux paquets ou plus non-durcissables, qui sont mélangés peu avant le moment prévu pour l'utilisation, de manière à éviter un durcissement prématuré de la composition. Cette exigence est coûteuse, peu commode et entraîne une perte
20 de temps. De plus, des quantités relativement grandes d'une composition durcissable à deux constituants doivent être ajoutées à un tissu ou à une fibre pour donner à la composition durcie une intégrité suffisante pour qu'elle résiste à un enlèvement mécanique, comme par abrasion.

Un inconvénient de plus en plus important des traitements des textiles par des compositions durcissables à deux constituants est la tendance de l'organosiloxane durci, qui est fortement réticulé, à dégrader les propriétés de combustibilité réduite du textile, en particulier la propriété de combustibilité réduite due à l'égouttage par fusion d'un textile thermoplastique. Bien que certains textiles comme la laine aient une certaine combustibilité réduite inhérente, de nombreux textiles synthétiques tels que des matières thermoplastiques comme le téréphtalate de polyéthylène et le nylon mettent en jeu une
35 fusion du textile enflammé et un égouttage de la matière en
40

cours de combustion pour éloigner la flamme et la chaleur du textile et réduire ainsi la combustibilité. On a trouvé que la présence de certains organosiloxanes durcis sur la surface de ces textiles gêne cette action d'égouttage par fusion et dégrade la caractéristique de combustibilité réduite du textile.

La présente invention a pour but de fournir un procédé pour traiter de manière durable des fibres synthétiques de manière à améliorer les caractéristiques, telles que la répulsivité pour l'eau, l'élasticité ou résilience et la "main", d'un textile constitué de ces fibres sans dégrader la caractéristique de combustibilité réduite de ce textile.

C'est aussi un but de l'invention de fournir un procédé pour traiter de manière durable des textiles comprenant une fibre synthétique avec un polydiorganosiloxane qui n'a pas besoin d'un durcisseur pour causer la réticulation du polydiorganosiloxane.

Ces buts et d'autres sont atteints par le procédé selon l'invention, qui comprend l'application sur des fibres synthétiques de certains polydiorganosiloxanes contenant des radicaux amino liés au silicium et le chauffage du polydiorganosiloxane appliqué. La fibre traitée résultante porte, fixé durablement sur sa surface, un polydiorganosiloxane réticulé qui résiste à l'enlèvement par lavage. Un tissu d'une combustibilité réduite constitué de ces fibres traitées a des propriétés améliorées, telles que la "main", sans avoir ses caractéristiques de combustibilité réduites quand le polydiorganosiloxane est légèrement réticulé. Des textiles comprenant des fibres synthétiques et d'autres fibres, telles que de coton, peuvent aussi être traités par le procédé selon la présente invention.

La présente invention concerne un procédé pour traiter une fibre synthétique et la fibre traitée ainsi obtenue, ce procédé comprenant l'application sur la surface de la fibre d'une composition liquide constituée essentiellement d'un polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes contenant une moyenne d'au moins deux mailles siloxanes contenant de l'azote par molécule de polydiorganosiloxane, les mailles siloxanes contenant de l'azote portant un radical aliphatiquement saturé de la formule $-R'(NHCH_2CH_2)_a NHR''$ dans laquelle a est 0 ou 1, R' représente un radical hydrocarboné divalent et R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné

monovalent, tous les radicaux organiques éventuels restants dans le polydiorganosiloxane étant des radicaux monovalents, exempts d'insaturation aliphatique, choisis parmi les radicaux hydrocarbonés et les radicaux hydrocarbonés fluorés, et le chauffage du polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes appliqué, de manière à obtenir une fibre synthétique traitée ayant, fixé durablement sur sa surface, un polydiorganosiloxane réticulé.

Par "fibre synthétique", on désigne une fibre ou un filament constituée essentiellement d'un polymère synthétique et de tous autres constituants couramment utilisés dans des fibres synthétiques tels que des délustreurs, des additifs ignifuges et des colorants.

Par "fibre synthétique", on désigne aussi une fibre ou un filament synthétique unique, ou une multiplicité de fibres comprenant des fibres synthétiques comme un faisceau ou une mèche de fibres ou de filaments, un fil, une matière de rembourrage ou un tissu, tel qu'un tissu tissé, un tissu aggloméré au hasard et un tissu tricoté.

Les fibres synthétiques comprennent, non limitativement, des fibres de dérivés de cellulose comme d'acétate de cellulose; des fibres vinyliques comme de polyéthylène, de polypropylène et de polyacrylonitrile, et des fibres de condensation comme de polyamides, de polyesters, de polyimides et de polycarbonates.

Sont particulièrement intéressants pour les buts de la présente invention, les polyamides, tels que les nylons, et les polyesters comme le téréphtalate de polyéthylène qui sont employés pour préparer des fibres orientées et non-orientées utilisées pour former des filaments, des fils, des matières de rembourrage et des tissus tels que des tissus tissés, des tissus tricotés et des tissus désordonnés ou non-tissés.

La composition liquide qui est appliquée sur une surface d'une fibre selon la présente invention est constituée essentiellement d'un polydiorganosiloxane à groupes terminaux de blocage triorganosiloxanes. La composition liquide peut être constituée uniquement d'un polydiorganosiloxane liquide. En variante, dans les cas où le polydiorganosiloxane n'est pas un liquide dans les conditions ambiantes, une composition liquide peut être préparée par un procédé approprié quelconque.

Par exemple, on peut préparer une composition liquide en dissolvant ou dispersant ou émulsionnant un polydiorganosiloxane non-liquide dans un milieu approprié tel qu'un liquide organique ou de l'eau. Evidemment, il y a lieu de comprendre qu'un poly-
5 diorganosiloxane liquide peut aussi être dissous, dispersé ou émulsionné à la place ou en plus d'un polydiorganosiloxane non-liquide dans le procédé approprié pour préparer une composition liquide.

Par "conditions ambiantes", on désigne les conditions
10 de temps, de température et de pression qui sont utilisées durant le traitement de la fibre selon le procédé de la présente invention. Ainsi, il est compris dans le cadre général de la présente invention d'appliquer à une fibre une composition qui peut être non-liquide à la température ambiante, mais qui sera
15 un liquide à une température plus élevée pouvant être utilisée dans le procédé selon la présente invention.

La composition liquide peut contenir aussi des constituants non-essentiels tels que des pigments, des agents émulsionnants, des additifs ignifuges, des plastifiants, des agents
20 antistatiques et des parfums, si on le désire.

Dans de nombreux cas, il est avantageux d'appliquer et de fixer d'une manière durable une très petite quantité, par exemple moins de 1% en poids, par rapport au poids de la fibre, de polydiorganosiloxane sur une surface d'une fibre.
25 A cet effet, il est souvent avantageux de préparer une solution diluée ou une suspension ou une émulsion du polydiorganosiloxane et d'appliquer à la fibre la composition liquide diluée résultante.

La viscosité de la composition liquide n'est pas critique. La composition liquide doit être suffisamment fluide
30 pour permettre son utilisation dans le procédé selon la présente invention, c'est-à-dire qu'elle doit être applicable sur la surface désirée de la fibre dans les conditions ambiantes. La volatilité du polydiorganosiloxane doit être suffisamment faible pour qu'il en reste au moins une partie en contact avec
35 la surface de la fibre dans les conditions ambiantes de manière que cette partie se fixe durablement à la surface de la fibre.

Le polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes est de préférence un liquide ayant une viscosité de
40 moins d'environ 100 pascal-secondes (100 000 cPo) à 25°C. Des

résultats avantageux en ce qui concerne la "main" d'un textile comprenant la fibre traitée sont obtenus quand la viscosité du polydiorganosiloxane à 25°C a une valeur inférieure à 10 pascal-secondes, en particulier comprise entre 0,1 et 5 pascal-secondes.

- 5 Le polydiorganosiloxane à groupes terminaux de blocage triorganosiloxanes est constitué essentiellement de mailles terminales triorganosiloxanes de la formule $R_3SiO_{1/2}$ et de mailles de chaîne diorganosiloxanes de la formule $R_2SiO_{2/2}$. Des quantités de l'ordre de traces d'autres mailles siloxanes dans le
- 10 polydiorganosiloxane, comme de mailles $SiO_{4/2}$ et $RSiO_{3/2}$, qui sont normalement présentes comme impuretés dans les polydiorganosiloxanes du commerce, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les radicaux R des mailles siloxanes ci-dessus sont liés au silicium par une liaison silicium-carbone
- 15 et sont soit des radicaux contenant de l'azote de la formule $-R'(NHCH_2CH_2)_nNHR''$, soit des radicaux hydrocarbonés monovalents ou des radicaux hydrocarbonés fluorés monovalents, qui sont tous exempts d'insaturation aliphatique.

- Les radicaux appropriés contenant de l'azote de la
- 20 formule ci-dessus sont liés au silicium par une valence d'un radical R' divalent, l'autre valence de ce radical R' étant liée à l'azote. Les radicaux hydrocarbonés divalents R' peuvent être des radicaux saturés tels que des radicaux alcoylène de la formule générale $-C_nH_{2n}-$ comme $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$,
- 25 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, et $-(CH_2)_4-$ et des radicaux cycloalcoylène de la formule générale $-C_nH_{2n-2}-$, comme le radical cyclohexylène-1,4; et des radicaux aromatiquement non-saturés tels que p-phénylène, m-phénylène, $-(CH_2)_nC_6H_4-$, $-(CH_2)_nC_6H_4(CH_2)_n-$ et leurs dérivés alcoylés sur le noyau. Dans les formules ci-dessus,
- 30 n peut avoir une valeur de 1 à 18, de préférence de 3 à 8, limites incluses. Les polydiorganosiloxanes dans lesquels les radicaux contenant de l'azote liés au silicium contiennent un radical propylène tel que $-CH_2CH_2CH_2-$ ou un radical propylène alcoylé tel que $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ comme radical R' sont préférés
- 35 pour des raisons de facilité de synthèse et de disponibilité.

- Des radicaux azotés appropriés de la formule ci-dessus contiennent aussi un radical monovalent R'' lié à l'azote qui peut être de l'hydrogène, ce qui est préféré, ou un radical hydrocarboné monovalent exempt d'insaturation aliphatique comme
- 40 des radicaux alcoyle de la formule générale $-C_mH_{2m+1}$ tels que

méthyle, éthyle, propyle, butyle et isobutyle, et des radicaux cycloalcoyle de la formule générale $-C_mH_{2m-1}$ comme cyclohexyle; et des radicaux aromatiquement non-saturés tels que phényle, benzyle et tolyle. Dans les formules ci-dessus, m peut avoir

5 une valeur de 1 à 18, de préférence de 1 à 6, limites incluses.

Tous radicaux R des mailles siloxanes, qui ne sont pas des radicaux contenant de l'azote de la formule ci-dessus, sont des radicaux monovalents, exempts d'insaturation aliphatique, choisis parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents,

10 désignés ci-dessus par R", et des radicaux hydrocarbonés fluorés monovalents tels que 3,3,3-trifluoropropyle, pentafluorobutyle, pentafluorophényle et α,α,α -trifluorotolye.

Il y a lieu de comprendre que des quantités de l'ordre de traces d'autres radicaux monovalents peuvent être présentes

15 comme radicaux R dans le polydiorganosiloxane comme radicaux constituant des impuretés, tels que des radicaux résultant du procédé particulier de préparation des polydiorganosiloxanes, comme décrit ci-après. Par exemple, un procédé commode pour préparer des siloxanes contenant de l'azote consiste à faire

20 réagir une amine appropriée avec un siloxane ou un silane qui porte un radical chloropropyle. Un pourcentage important des radicaux chloropropyle est ainsi transformé en radicaux aminopropyle, tous radicaux chloropropyle non transformés éventuels restant comme radicaux constituant des impuretés.

25 Conformément à ce qui précède, des polydiorganosiloxanes à groupes terminaux triorganosiloxanes utilisables dans le procédé selon la présente invention sont constitués essentiellement de mailles siloxanes contenant des radicaux azotés tels que $R''NH(CH_2CH_2NH)_aR'SiO_{1/2}$ et $R''NH(CH_2CH_2NH)_aR'SiO_{2/2}$, et de

30 mailles siloxanes exemptes d'azote comme $-SiO_{1/2}$ et $-SiO_{2/2}$ où les valences libres du silicium sont satisfaites par des radicaux R exempts d'azote. Des radicaux R exempts d'azote préférés sont les radicaux méthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle et le radical R contenant de l'azote préféré est

35 $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ donnant ainsi naissance aux mailles siloxanes préférées des formules $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $CF_3CH_2CH_2-(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $CH_3(C_6H_5)_2SiO_{1/2}$, $C_6H_5(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO_{2/2}$, $CH_3(C_6H_5)SiO_{2/2}$, $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$, $Z(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $Z(C_6H_5)_2SiO_{1/2}$, $Z(C_6H_5)(CH_3)SiO_{1/2}$, $Z(CF_3CH_2CH_2)-$

(CH₃)SiO_{1/2}, Z(CF₃CH₂CH₂)SiO_{2/2}, Z(CH₃)SiO_{2/2} et Z(C₆H₅)SiO_{2/2}, où Z représente le radical -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ préféré. Des polydiorganosiloxanes dans lesquels au moins 50% des radicaux R sont le radical méthyle sont préférés pour modifier une fibre synthétique. Des polydiorganosiloxanes dans lesquels une majorité, de préférence plus de 90%, des mailles siloxanes sont des mailles diméthyl-siloxane sont préférés pour donner une "main" améliorée à des textiles comprenant des fibres synthétiques traitées avec eux.

Le polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes porte au moins deux mailles siloxanes qui contiennent un radical -R'(NHCH₂CH₂)_aNHR". Des polydiorganosiloxanes ayant des quantités plus grandes de mailles siloxanes aminées, comme 3, 4, 5, 10, et plus, sont utilisables aussi dans le procédé selon la présente invention, donnant naissance à des polydiorganosiloxanes plus étroitement réticulés fixés de façon durable sur la surface du textile. Comme indiqué ci-dessus, les mailles siloxanes aminées du polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes peuvent être des mailles terminales triorganosiloxanes ou des mailles de chaîne diorganosiloxanes ou des mailles siloxanes tant terminales que de chaîne.

Quand on désire traiter une fibre synthétique ou un textile constitué de ladite fibre synthétique selon le procédé de la présente invention, sans dégrader les caractéristiques d'inflammabilité réduite de la fibre ou du textile, le polydiorganosiloxane ne doit pas contenir plus d'une moyenne d'environ deux mailles siloxanes aminées, comme décrit ci-dessus, par molécule. Par exemple, un polydiorganosiloxane ayant jusqu'à 100 mailles siloxanes par molécule doit contenir seulement deux mailles siloxanes aminées pour préserver les caractéristiques d'inflammabilité réduite de la fibre ou du tissu traités. Un polydiorganosiloxane ayant plus de 100 mailles siloxanes peut contenir de deux à environ 4 mailles de siloxane aminées par molécule pour préserver les caractéristiques de combustibilité réduite.

L'inflammabilité d'un textile est souvent déterminée conformément à la norme n° FF 3-71, "Standard for the Flammability of Children's Sleepware" du Department of Commerce des Etats-Unis d'Amérique. Pour satisfaire à la norme DOC FF 3-71, un échantillon de tissu spécifié ne doit pas brûler sur sa longueur

entière de 254 mm et la longueur carbonisée ne doit pas dépasser 177,8 mm. De plus, toute matière tombant de l'échantillon en cours de combustion ne doit pas brûler (feu résiduel) pendant plus de 10 secondes. Pour les buts de la présente invention,

5 les caractéristiques de combustibilité réduite d'un textile sont déterminées par les exigences de longueur carbonisée et de longueur de combustion de la norme DOC FF 3-71, comme mis en oeuvre dans la norme DOC FF-5-74, et ne tiennent pas compte des caractéristiques de feu résiduel de l'échantillon. Ainsi,

10 si sur cinq échantillons aucun ne brûle sur sa longueur entière et si la longueur moyenne de la partie carbonisée des cinq échantillons ne dépasse pas 177,8 mm, l'échantillon a une combustibilité réduite satisfaisante. Si un textile non modifié par le procédé selon l'invention satisfait à la norme DOC FF 5-74,

15 un textile identique modifié par le procédé selon l'invention peut satisfaire aussi à cette norme, suivant que le nombre de mailles siloxanes aminées dans le polydiorganosiloxane est supérieur ou n'est pas supérieur à deux environ. Par "textile identique", on veut dire que les échantillons d'essai ont été

20 prélevés dans le même textile et ont été exposés aux mêmes conditions, telles que de lavage, rinçage, séchage, chauffage et le procédé selon la présente invention, à ceci près que le textile modifié a été en contact avec une composition liquide constituée essentiellement du polymère polydiorganosiloxane durant

25 au moins une partie de l'étape de chauffage tandis que le textile non modifié n'a pas subi un tel contact durant l'étape de chauffage.

Des procédés pour préparer les polymères polydiorganosiloxanes à groupes terminaux triorganosiloxanes qui sont utilisés selon la présente invention sont bien connus dans la technique. Ainsi, un polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes portant un nombre limité de groupes d'une réactivité appropriée tels que =SiH ou $\text{=SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ peut être

30 mis à réagir avec $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$, CH_2NH_2 ou $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, respectivement pour donner un polydiorganosiloxane analogue dans lequel les groupes réactifs ont été transformés en groupes

35 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, respectivement. De petites quantités de groupes =SiH ou $\text{=SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ n'ayant pas réagi peuvent rester comme groupes constituant des

40 impuretés, comme expliqué ci-dessus. En variante, un polydi-

organosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes approprié peut être préparé à partir de silanes ou de siloxanes aminés en utilisant des techniques bien connues d'hydrolyse et de mise en équilibre. Par exemple, les brevets des E.U.A. n° 3 033 815
 5 aux noms de Pike et autres, 3 146 250 au nom de Speier et 3 355 424 au nom de Brown contiennent des enseignements qui peuvent être adaptés pour préparer des polydiorganosiloxanes utilisables dans le procédé selon la présente invention.

En général, on préfère préparer des polydiorgano-
 10 siloxanes appropriés par mise en équilibre du produit d'hydrolyse d'un silane tel que $R''NH(CH_2CH_2NH)_aR'Si(R'')Y_2$ avec un siloxane cyclique de la formule $(R_2SiO)_x$ et une source de mailles de blocage de chaîne comme R_3SiY où Y est un groupe ou atome hydrolysable, x a une valeur de trois ou plus et R et R' sont
 15 tels que définis ci-dessus.

Un polydiorganosiloxane à groupes terminaux de blocage triorganosiloxanes particulièrement préféré pour le procédé selon la présente invention peut être préparé en hydrolysant $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ dans un excès d'eau
 20 et en mettant en équilibre le produit d'hydrolyse résultant avec du diméthylcyclopolysiloxane et du décaméthyltétrasiloxane en utilisant un catalyseur basique tel que KOH, pour obtenir un polydiorganosiloxane ayant environ 100 mailles siloxanes, dont 2 portent des radicaux aminoéthylaminopropyle.

25 Une composition liquide particulièrement préférée pour le procédé selon la présente invention peut être préparée en préparant une émulsion aqueuse diluée du polydiorganosiloxane particulièrement préféré ci-dessus, en utilisant un agent émulsionnant approprié tel qu'un agent émulsionnant non-ionique.

30 Dans le procédé selon la présente invention, la composition liquide peut être appliquée sur une surface de la fibre d'une manière appropriée quelconque comme au pinceau, par rinçage, par foulardage, par immersion, par pulvérisation, par saupoudrage, par des procédés de transfert thermique et par des
 35 procédés à lit fluide. La composition liquide peut être appliquée sur la surface entière de la fibre ou sur une portion quelconque de la surface, comme désiré.

La composition liquide appliquée peut être réticulée par chauffage à une température comprise entre une température
 40 supérieure à la température ambiante et une température plus

basse que la température de fusion ou de décomposition de la fibre synthétique. Tout chauffage peut être effectué à un moment approprié quelconque du moment que la fibre est en contact avec au moins le polydiorganosiloxane pendant un laps de temps efficace. Un laps de temps efficace signifie un laps de temps à la température de chauffage particulière qui est suffisant pour que le polydiorganosiloxane soit réticulé et fixé de manière durable à la surface de la fibre. Ainsi, la composition liquide doit être exposée à la température concernée pendant ou après l'application de la composition liquide à la surface de la fibre.

Le chauffage de la composition peut être effectué par un procédé approprié quelconque, ou par une combinaison de procédés, comme par irradiation à l'infrarouge; au moyen d'un fluide chaud approprié comme de l'air chaud ou de la vapeur d'eau; par des éléments de chauffage électrique et au moyen d'un chauffage par micro-ondes. En variante, le liquide peut être appliqué sur une fibre chaude. On ne doit pas chauffer la fibre ou le polydiorganosiloxane au point de faire fondre la fibre ou dans une mesure telle qu'il en résulte un effet défavorable, comme de décomposition, sur la fibre et/ou le polydiorganosiloxane.

On a trouvé que les polydiorganosiloxanes préférés décrits ci-dessus se réticuleront sur la surface des fibres synthétiques à des températures aussi basses que de 50°C environ. Par exemple, le procédé selon la présente invention est utile comme traitement d'adoucissement de tissus dans une opération de lavage de linge entre 50°C et 70°C, comme dans le cycle de rinçage et de séchage d'une machine à laver automatique.

Un article dont les fibres peuvent être modifiées par le procédé selon la présente invention peut être constitué uniquement des fibres synthétiques ou cet article peut comprendre d'autres constituants qui ne sont pas des fibres synthétiques. Par exemple, il est compris dans le cadre général de la présente invention de traiter la surface d'un textile qui comprend des constituants tels que de la laine ou du coton. La surface de ces autres constituants peut être ou ne pas être modifiée en même temps durant le procédé selon la présente invention.

Après que la fibre a été traitée, c'est-à-dire après que la composition liquide a été appliquée et qu'elle a été chauffée à une température appropriée comme décrit ci-dessus, le polydiorganosiloxane est réticulé et est fixé de manière durable à la surface de la fibre.

Par "fixé de manière durable", on veut dire que le polydiorganosiloxane réticulé ne peut pas être enlevé par lavage de la surface de la fibre jusqu'à un niveau non détectable par 10 lavages à la machine conformément à la méthode d'essai de la norme AATCC 124-1973.

Par "polydiorganosiloxane réticulé", on veut dire que le polymère fixé de manière durable ne peut pas être dissous dans du toluène en utilisant une ou plusieurs des techniques suivantes. Ainsi, le polydiorganosiloxane est réticulé (1) s'il ne peut pas être enlevé par dissolution de la surface de la fibre à une température inférieure à la température de fusion de la fibre ou (2) si, quand la fibre est dissoute, laissant un polymère polydiorganosiloxane, ce polymère est insoluble dans le toluène, ou (3) si la combinaison de la fibre et du polydiorganosiloxane fixé de manière durable ne peut pas être dissoute dans du toluène ou (4) si quand la fibre est fondue, laissant un polymère polydiorganosiloxane, ce polymère est insoluble dans le toluène. Des solvants pour fibres synthétiques et des polymères polydiorganosiloxanes sont bien connus de ceux qui ont de l'expérience dans la technique des polymères synthétiques.

Il y a lieu de comprendre que le procédé selon la présente invention peut être utilisé pour modifier un produit final comprenant une fibre synthétique ou que cette fibre peut être ainsi modifiée et ensuite façonnée en un produit final. Par exemple, il est compris dans le cadre général du présent procédé de modifier une fibre synthétique ou un filament à un stade approprié quelconque de son procédé de fabrication ou par la suite, et de fabriquer ensuite un article tel qu'un fil ou un tissu à partir de la fibre ou du filament modifiés. En variante, on peut former un tissu comprenant une fibre synthétique ou un filament et ensuite on peut modifier par le présent procédé au moins la portion fibre synthétique du tissu.

Le procédé selon la présente invention est illustré par les exemples non limitatifs suivants qui enseignent le meilleur

mode de mise en oeuvre connu à ce jour de l'invention. Toutes les parties sont des parties en poids.

EXEMPLE 1

- Un siloxane ayant la formule $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{98}\text{SiMe}_3$, dans laquelle Me représente CH_3 et Z représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ est émulsionné en utilisant un mélange de 66,9 parties d'eau, de 1,8 partie d'agent tensio-actif non-ionique Tergitol[®] TMN-6 et de 1,3 partie d'agent tensio-actif non ionique Igepal[®] CA-897 pour 30 parties du siloxane. On mélange le siloxane avec le mélange ci-dessus en utilisant une agitation mécanique et l'ensemble est homogénéisé deux fois à 420 kg/cm². L'émulsion résultante à 30% en poids de siloxane est diluée avec de l'eau suivant le besoin pour les exemples suivants. Des échantillons pesés de tissus tricotés prélavés et séchés de téréphtalate de polyéthylène (PET) et de nylon sont foulardés en utilisant les émulsions ci-dessus à diverses concentrations. Les échantillons foulardés sont chauffés à 204°C pendant 90 secondes, lavés pendant 15 minutes à 77°C avec une solution à 0,1% de Triton[®] X-100, rincés, séchés à l'air et pesés de nouveau pour détermination du pourcentage de fixation du siloxane. Le Tableau I résume les résultats. Tous les échantillons traités présentent une bonne "main" et des notes de pulvérisation AATCC de 70 à 80.

EXEMPLE 2

- Des échantillons de nylon et de PET de l'Exemple 1 ayant fixé 4,5% en poids de siloxane sont essayés en ce qui concerne la combustibilité réduite conformément à la norme DGC FF 5-74. Bien que l'égouttage par fusion de ces échantillons soit réduit par rapport aux tissus non traités, les échantillons sont auto-extinguibles par une combinaison d'égouttage par fusion et de carbonisation, satisfaisant ainsi à l'essai de combustibilité réduite. Les échantillons traités sont soumis à une extraction par un mélange de volumes égaux de phénol et d'o-dichlorobenzène qui dissout les fibres et laisse un résidu de polydiorganosiloxane réticulé insoluble qui ne peut pas être fondu à des températures aussi élevées que de 350°C.

EXEMPLE 3

- Des tissus tricotés de nylon 6 et des tissus tissés de PET sont lavés dans une machine à laver automatique, avec addition automatique de 10 à 50 grammes de l'émulsion à 30% de siloxane de l'Exemple 1 dans la machine à laver durant le

cycle de rinçage. Les échantillons lavés et traités ont une "main" améliorée et sont auto-extinguibles dans l'essai d'inflammabilité DOC FF 5-74.

EXEMPLE 4

- 5 Plusieurs échantillons d'un tissu de PET à impression Heue, d'une combustibilité réduite, traité comme dans l'Exemple 1 et ayant fixé environ 2,8% en poids de polysiloxane, sont soumis à 10 lavages à la machine conformément à la norme AATCC 124-1973. Bien que les échantillons perdent environ 34% du polysiloxane fixé, ils ne présentent pas de perte des caractéristiques de "main", de répulsivité pour l'eau ou d'auto-extinguibilité. D'autres échantillons du tissu de PET traité sont rincés 10 fois avec du perchloroéthylène pour détermination de leur durabilité au nettoyage à sec. Les échantillons rincés perdent 15 environ 80% du polysiloxane fixé et perdent en conséquence leur "main" et leur répulsivité pour l'eau.

EXEMPLE 5

- Des fibres de rembourrage en PET sont traitées comme dans l'Exemple 1 avec des concentrations des bains de siloxane 20 de 0,5 et 2,0%, produisant des fixations de siloxane de moins de 0,1 et de 4,5% en poids, respectivement. L'échantillon de fibres ayant fixé moins de 0,1% en poids de siloxane possède une meilleure "main" que des fibres de rembourrage en Dacron® II. L'inflammabilité des fibres de rembourrage non traitées, 25 des deux échantillons de fibres de rembourrage traités et des fibres de rembourrage de Dacron® II est évaluée de deux manières. Dans l'essai dit "Pan Burn", on place 0,3 g d'échantillon dans une coupelle d'aluminium de 5,6 cm de diamètre x 2,0 cm de profondeur et l'échantillon est enflammé avec une flamme 30 jaune faible de bec Bunsen de 2,54 cm pendant 3 secondes. On note la durée de combustion de l'échantillon après enlèvement du brûleur. Dans l'essai dit "Vertical Burn", un échantillon de 0,3 g est mis sous la forme d'un tampon de 2,54 cm x 12,7 cm, suspendu sur une coupelle d'aluminium pour recueil des fragments 35 en cours de combustion et l'échantillon est enflammé à l'extrémité inférieure avec une flamme jaune faible de 2,54 cm d'un bec Bunsen pendant 3 secondes. On note la durée de combustion pour l'échantillon et les fragments après enlèvement du brûleur. Le Tableau II résume ces résultats qui montrent que les fibres

qui ont été traitées par le procédé selon la présente invention ont des caractéristiques d'inflammabilité qui sont peu différentes de l'inflammabilité des fibres non traitées.

TABIEAU I

<u>Concentration du bain</u> <u>(% en poids du siloxane)</u>	<u>Siloxane fixé</u> <u>(% en poids par rapport au tissu)</u>	
	<u>nylon 6</u>	<u>PET</u>
0,5	3,5	1
2,5	4,5	2,5
5	6,5	4,5
10,5	13	7

TABIEAU II

<u>Echantillon</u>	<u>Durée de combustion (secondes)</u>		
	<u>Pan Burn</u>	<u>Vertical Burn</u>	<u>Combustion des fragments</u>
Fibres de rembourrage non traitées	15	3	7
Fibres de rembourrage en Dacron® II	26	11	26
Fibres de rembourrage ayant fixé moins de 0,1% de siloxane	3	7	7
Fibres de rembourrage ayant fixé 4,5% en poids de siloxane	8,5	8	8

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une fibre synthétique, caractérisé en ce qu'on applique à la surface de cette fibre une composition liquide constituée essentiellement d'un polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes contenant une moyenne d'au moins deux mailles siloxanes contenant de l'azote par molécule de polydiorganosiloxane, ces mailles siloxanes contenant de l'azote portant un radical aliphatiquement saturé de la formule $-R'(NHCH_2CH_2)_a NHR''$ dans laquelle a est 0 ou 1, R' est un radical hydrocarboné divalent et R'' est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné divalent, tous radicaux organiques éventuels restants dans le polydiorganosiloxane étant des radicaux monovalents, exempts d'insaturation aliphatique, choisis parmi les radicaux hydrocarbonés et les radicaux hydrocarbonés fluorés, et on chauffe le polydiorganosiloxane à groupes terminaux triorganosiloxanes appliqué, de manière à obtenir une fibre sur la surface de laquelle un polydiorganosiloxane réticulé est fixé de manière durable.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane est chauffé à une température comprise entre 50°C et 250°C après qu'il ait été appliqué sur la fibre thermoplastique.